

RO/KR 02.06.2003.

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

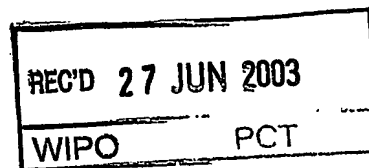
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0056218
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 09월 16일
Date of Application SEP 16, 2002

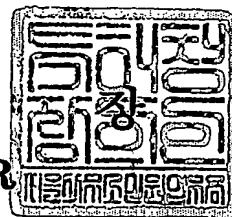
출원 인 : 한국화학연구원
Applicant(s) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY



2003 년 05 월 26 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.09.16
【발명의 명칭】	페가스 중의 과불화화합물 분해제거용 촉매와 이를 이용한 페가스중의 과불화화합물 분해제거 방법
【발명의 영문명칭】	Catalyst for decomposition of perfluoro-compound in waste-gas and method of decomposition with thereof
【출원인】	
【명칭】	한국화학연구원
【출원인코드】	3-1998-007765-1
【대리인】	
【성명】	허상훈
【대리인코드】	9-1998-000602-6
【포괄위임등록번호】	1999-004160-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박용기
【성명의 영문표기】	PARK, Yong-Ki
【주민등록번호】	650405-1226531
【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 119-302
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전종열
【성명의 영문표기】	JEON, Jong Reol
【주민등록번호】	550607-1067410
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109-1602
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김희영
【성명의 영문표기】	KIM, Hee Young
【주민등록번호】	540803-1120919

【우편번호】	305-755
【주소】	대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 101-203
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 허상훈 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	9 면 9,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	7 항 333,000 원
【합계】	371,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	185,500 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 촉매와 이를 이용한 폐가스중의 과불화화합물 분해제거 방법에 관한 것으로서, 알루미늄산화물의 표면에 인(P) 성분을 알루미늄/인(Al/P)의 몰비 10 ~ 100로 담지시켜 과불화화합물(Perfluoro compound; PFC) 분해제거용 촉매를 제조하고, 상기 촉매를 이용하여 반도체 제조 산업에서 발생한 폐가스를 처리함으로써 폐가스 속에 포함된 PFC를 100%의 분해하여 지구 온난화 가스인 과불화화합물이 대기중으로 방출되는 것을 방지할 수 있는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 촉매와 이를 이용한 폐가스중의 과불화화합물 분해제거 방법에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

과불화화합물, 폐가스, 촉매 분해법

【명세서】

【발명의 명칭】

폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 촉매와 이를 이용한 폐가스중의 과불화화합물 분해제거 방법{Catalyst for decomposition of perfluoro-compound in waste-gas and method of decomposition with thereof}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 1 ~ 3의 반응온도에 따른 PFC의 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 4의 반응온도에 따른 PFC의 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 5의 P 성분의 함량에 따른 CF₄의 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1과 실시예 6의 CF₄ 농도에 따른 CF₄ 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 7의 수증기/CF₄ 몰비에 따른 CF₄ 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 8의 O₂ 농도에 따른 CF₄ 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 11의 97.5 몰% 알루미늄 산화물, 2.5 몰% P로 구성된 촉매의 장기 시험을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<8> 본 발명은 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 촉매와 이를 이용한 폐가스중의 과불화화합물 분해제거 방법에 관한 것으로서, 알루미늄산화물의 표면에 인(P) 성분을 알루미늄/인(Al/P)의 몰비 10 ~ 100로 담지시켜 과불화화합물(Perfluoro compound; PFC) 분해제거용 촉매를 제조하고, 상기 촉매를 이용하여 반도체 제조 산업에서 발생한 폐가스를 처리함으로써 폐가스 속에 포함된 PFC를 100%의 분해하여 지구 온난화 가스인 과불화화합물이 대기중으로 방출되는 것을 방지할 수 있는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 촉매와 이를 이용한 폐가스중의 과불화화합물 분해제거 방법에 관한 것이다.

<9> PFC는 반도체 식각공정의 에칭제(etchant) 및 화학증착공정(chemical vapor deposition process)의 반응기(chamber) 세정제로 널리 쓰이는 가스이다. 이러한 용도로 사용되는 PFC로는 CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_4 , C_2F_6 , C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_4F_{10} , NF_3 , SF_6 등이 사용될 수 있다. 반도체 공정이 아니라도 PFC는 종래에 사용되던 클로로-플루오로카본(chloro-fluorocarbon; CFC)을 대체하여 세정제, 에칭제, 용매, 반응원료 등의 목적으로 사용하거나 제조하는 공정 및 작업장에서 배출되는 폐가스에도 포함될 수 있다.

<10> 비록 PFC가 종래에 사용되던 CFC보다도 안전하고 안정한 물질이지만 지구온난화 지수(global warming potential)가 이산화탄소 대비 수천 ~ 수만 배로 매우 높다. 따

라서, PFC를 대기 중으로의 배출하는 것은 환경 보호를 위해 규제의 대상이 되고 있고 앞으로도 그 규제가 더욱 강화될 전망이다.

<11> 반도체 공정이나 PFC를 다루는 공정 및 작업장에서 배출되는 폐가스에 포함된 PFC를 처리하기 위하여 i) 직접 연소법, ii) 플라즈마 분해법, iii) 회수법, iv) 촉매 분해법 등 여러 가지 제거방법들이 알려져 있으며, 각각의 기술마다 문제점을 갖고 있어 아직은 상업적 적용에 애로가 따르고 있는 실정이다.

<12> i) 직접 연소법은 PFC를 포함하는 폐가스를 가연성 가스를 이용해 1,400 °C 이상의 고온에서 직접 연소하는 방법으로서, 가장 간편한 PFC 처리방법 중의 하나다. 그러나, 반응온도가 높음으로 인하여 여러 가지 부가적인 문제점이 발생한다. 즉, 폐가스 중에 PFC와 함께 포함되어 있는 질소 및 산소가 반응하여 유해 물질인 질소산화물(thermal NOx)을 다량 생성될 뿐만 아니라, PFC 분해 시 발생하는 HF에 의하여 장치부식이 심하게 일어나 질소산화물 처리 및 장치의 유지보수를 위한 비용이 많이 드는 단점이 있다.

<13> ii) 플라즈마 분해법은 PFC를 포함하는 폐가스를 플라즈마 영역을 통과시켜 분해 제거하는 기술로서, PFC 분해에는 효과적이거나 높은 에너지 상태의 플라즈마를 사용하기 때문에 PFC의 무차별 분해에 의해 생성된 유리기(radical)들의 이차 반응으로 다양한 종류의 부산물이 생성되는 문제점이 있다. 또한, 플라즈마를 안정적으로 장시간 발생시키기 위한 플라즈마 발생장치의 내구성 및 경제성에 있어서도 문제가 많다.

<14> iii) 회수법은 폐가스에 포함된 PFC 성분을 PSA(pressure swing adsorption) 또는 분리막(membrane) 등을 사용하여 분리한 다음 회수하는 방법으로서, PFC의 재활용이 가

능하다는 측면에서 바람직하지만 반도체 공정에서와 같이 불규칙적으로 소량 배출되는 PFC를 처리하는 경우에 있어서는 경제성이 낮은 방법이다.

<15> iv) 촉매 분해법은 촉매 및 수증기를 사용하여 PFC 분해가 500 ~ 800 °C의 저온에서 일어나게 유도함으로써 질소산화물(thermal NOx)의 발생 및 장치 부식을 크게 낮출 수 있기 때문에 직접 분해법 및 플라즈마 분해법의 대안으로 널리 연구되어 왔다. 그러나 500 ~ 800 °C의 운전조건은 촉매가 물리적 또는 화학적인 변화 없이 장시간 활성을 유지하기에는 여전히 높은 온도조건으로서 촉매의 내구성을 확보가 가장 큰 걸림돌이 되고 있다. 즉, 부산물로 생성되는 HF와 수증기가 동시에 존재하는 500 ~ 800 °C의 반응 분위기 하에서 지속적으로 내구성을 갖는 촉매개발이 상업화의 관건이 되고 있으며, 이 때문에 PFC 분해용 촉매의 개발은 최근까지도 계속되고 있다.

<16> 본 발명에서 적용하고자 하는 촉매 분해법과 관련하여 알려진 기술들은 다음과 같다.

<17> PFC의 촉매 분해과정에서는 불화수소(이하 HF)가 부산물로 발생하는데, HF는 부식성 및 반응성이 아주 강하여 촉매를 피독시키게 된다. 또, 촉매 구성 성분이 HF와 반응하여 금속불화물을 형성하게 되면 촉매의 비표면적이 감소하고 분해 활성도 떨어지게 된다. 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 효과적인 방법으로 HF와의 반응으로 비활성화된 촉매를 수증기와 접촉시켜 원래의 촉매상태로 되돌리는 것을 생각할 수 있다. 실제로 S. Karmalar 등[Journal of Catalysis, vol. 151, pp. 394 (1995)]은 금속 불화물과 수증기를 반응시켜 금속과 HF로 다시 전환시키는 역반응이 가능한 것으로 보고한바 있다. 따라서 폐가스에 함유된 PFC의 촉매 분해를 위해서는 폐가스 속에 수증기의 농도를 일정 범위 내에서 유지하는 것이 필요하다.

- <18> PFC 분해용 촉매로 일본특허공개 2001-293335에서는 X-선 회절(XRD) 패턴에 있어 2 θ 값이 33° ±°, 37° ±°, 40° ±°, 46° ±°, 67° ±°인 영역에서 피크(peak)를 가지며, 피크(peak) 강도가 100 이하를 갖는 갖는 γ -알루미나(alumina)가 효과적임을 보고하였다. 그러나, 이 촉매의 경우 초기 반응활성은 좋으나 PFC가 분해되어 HF가 생성되는 반응조건에서는 열적 안전성이 떨어져, 장시간 사용할 경우 쉽게 비활성화 되는 경향을 나타낸다.
- <19> 일본특허공개 평11-70332에서는 PFC의 분해에 있어서 고체산 촉매로 잘 알려진 알루미늄산화물 내부에 Zn, Ni, Ti, Fe 등과 같은 여러 가지 전이금속을 적어도 한 가지 이상 첨가하여 금속 성분과 알루미늄(Al)을 복합산화물 형태로 촉매를 제조하였다. 이 방법에 따르면, 첨가되는 전이금속의 함량도 20 ~ 30 몰%로 매우 많은 양을 사용하였다.
- <20> 한편, 나카조(Nakajo) 등은 미국특허 제6,023,007호 및 제6,162,957호에서 여러 종류의 금속포스페이트(metal phosphate)촉매가 PFC를 분해하는 촉매로 사용될 수 있음을 밝히고 있으며, 특히 촉매의 제조 방법에 있어서는 졸-겔법으로 제조한 비결정질의 금속포스페이트가 바람직하다고 보고하고 있다. 이 방법 역시 Al/P 몰비가 10 이하인 많은 양의 P를 함유하는 알루미늄포스페이트를 촉매로 사용하고 있으며, 알루미늄포스페이트 자체보다도 Ce, Ni, Y 등과 같은 금속 성분을 추가시킨 복합산화물 촉매가 PFC 분해에 더욱 효과적임을 나타내고 있는데, 특히, Al과 Ce 금속의 원자비가 9:1이 되게 Ce이 첨가된 알루미늄포스페이트가 700 °C에서 CF₄를 완전히 분해할 수 있다고 설명하고 있다.
- 그러나, 상기와 같이 금속 성분이 별도로 첨가된 다성분 복합산화물 형태의 알루

미늄포스페이트는 제조 과정이 복잡할 뿐만 아니라 경제성 면에서도 불리하며 장기간의 사용 가능성도 불투명하다.

<21> 따라서, 폐가스에 포함된 PFC를 100% 수준으로 철저히 분해할 수 있는 활성을 지니며 장기간동안 촉매 활성이 유지될 수 있는 내구성을 지닌 촉매를 보다 간단히, 경제적으로 제조할 수 있는 방법의 개발이 여전히 요구되고 있는 상황이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<22> 이에, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과 알루미늄산화물의 표면에 인(P) 성분을 일정량 담지시켜 제조한 촉매가 우수한 활성 및 내구성을 가지게 되고, 이를 반도체 제조 산업에서 발생한 폐가스에 사용하면 폐가스 중에 포함된 PFC를 100%의 분해할 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

<23> 따라서, 본 발명은 반도체 제조 산업에서 발생하는 지구 온난화 가스인 PFC를 분해하여 제거하기 위해 알루미늄산화물 촉매와 이를 이용하여 폐가스중의 과불화화합물 분해제거하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<24> 본 발명은 알루미늄산화물의 표면에 인(P) 성분을 알루미늄/인(Al/P)의 몰비 10 ~ 100로 담지시킨 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 알루미늄산화물 촉매를 그 특징으로 한다.

- <25> 본 발명은 400 ~ 800 °C의 온도에서 과불화화합물을 함유한 폐가스를 수증기 존재 하에서 상기 과불화화합물 분해제거용 알루미늄산화물 촉매에 통과시켜 폐가스 중의 과 불화화합물을 분해제거하는 방법을 또 다른 특징으로 한다.
- <26> 이와같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <27> 본 발명은 촉매 및 수증기를 사용하여 PFC를 분해제거하는 촉매 분해법에 해당하는 기술로서, 800 °C 이하의 온도에서 폐가스에 포함된 PFC를 대부분 분해시킬 수 있는 우수한 활성을 지니며 내구성도 뛰어난 새로운 촉매를 간단히 제조하고, 이 촉매를 이용하여 폐가스 중의 과불화화합물을 분해제거하는 방법에 관한 것이다.
- <28> 상기와 같은 특징으로 갖는 본 발명에 따른 촉매는 폐가스 중의 과불화화합물 분해 제거하기 위해 알루미늄산화물 표면에 인(P)을 함유하는 전구체를 알루미늄/인(Al/P)의 몰비 10 ~ 100로 함침시키고, 건조시킨 다음 약 600 ~ 900 °C 범위에서 소결과정을 거쳐 제조한다.
- <29> 이때, 상기 알루미늄산화물은 알루미늄(Al)과 산소(O)가 주성분으로 이루어진 수화물 또는 무수화물의 알루미나($Al(OH)_3$, $AlO(OH)$, 또는 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$)를 칭하며, 촉매나 촉매용 담체로 많이 사용되는 물질이다. 이러한 알루미늄산화물은 광범위한 온도 범위에서 상변화가 생기는 특징을 가지며, 삼수화물인 $Al(OH)_3$ 의 결정형태로 깁사이트(Gibbsite)와 베어라이트(Bayerite)가 있다. 여기서 물분자 1개가 빠져나가면 일수화물인 $AlO(OH)$, 즉, 보에마이트(Boehmite)가 되며 계속 더 탈수시키면 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ($0 < x < 1$)로 표시할 수 있는 전이 알루미나가 된다. 이 전이상태의 물질을 이루는 구조상의 결정 결함의 존재 패턴에 따라 감마-, 델타-, 에타-알루미나 등으로 분류하는데

감마알루미나가 촉매 용도로는 가장 많이 사용된다. 전이 알루미나에 탈수를 더욱 더 진행시키면 궁극적으로는 알파알루미나(α - Al_2O_3 ; corundum)가 된다.

<30> 본 발명의 촉매 제조에 사용될 수 있는 알루미늄산화물로는 상기한 어떤 종류의 알루미나도 사용할 수 있으며, 불순물이 많이 포함된 천연 알루미나 또는 불순물이 적은 합성 알루미나를 사용할 수도 있다. 그러나, 바람직하게는 경제적인 면이나 촉매 제조 과정의 단순화를 위해 상업적으로 판매되는 감마알루미나(γ - Al_2O_3), 알루미늄 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 또는 의보에마이트(pseudo boehmite)를 사용하는 것이 좋으며, 비표면적이 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 사용하는 것이 높은 분해활성을 유지하는데 바람직하다.

<31> 한편, 알루미늄산화물을 합성하여 사용하고자 하는 경우에는 알루미늄산화물 전구체로 알루미늄염화물(AlCl_3), 알루미늄질산화물($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), 알루미늄수산화물($\text{Al}(\text{OH})_3$), 알루미늄황화물($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 등 알루미늄 원소를 함유하고 있는 화합물을 사용할 수 있다. 그러나, 물에 잘 녹는 전구체를 사용할 경우에는 촉매제조 과정에서 P 성분이 알루미늄산화물 입자의 표면뿐만 아니라 내부에도 존재하게 되어 원하는 표면 P 농도를 갖는 촉매를 제조하기가 어렵고, 또한 P 함유 전구체의 사용량도 많아지게 된다. 따라서, 물에 잘 녹는 알루미늄염화물, 질산화물 및 황화물 등의 전구체 보다는 P 함유 전구체 수용액의 함침이 용이한 알루미늄수산화물을 사용하는 것이 좋다. 그리고, 보에마이트와 의보에마이트와 같은 알루미늄산화물을 합성하여 촉매 제조에 사용코자 하는 경우에, 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide)를 이소프로판올 존재하에서 물로 가수분해하여 사용하여도 무방하나, 알루미늄 이소프로폭사이드를 직접 분해하여

사용하면 보다 더 높은 산도의 보에마이트와 의보에마이트를 얻을 수 있기 때문에 활성이 높은 촉매를 얻는데 효과적이다.

<32> 그리고, 본 발명의 촉매 표면이 고온의 수증기 및 HF의 분위기에 노출됨으로 인하여 산점이 없는 치밀한 조직의 알루미늄산화물 구조(structure)로 바뀌는 것을 방지, 즉 열안정제로서의 역할을 하기 위해 알루미늄산화물 표면에 함침되는 인(P) 성분은 여러 종류의 포스페이트(phosphate)를 P의 전구체로 사용할 수 있으나, 디암모늄하이드로포스페이트($(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$), 암모늄디하이드로포스페이트($\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$) 또는 인산(H_3PO_4) 등과 같이 금속 성분을 포함하지 않는 포스페이트 화합물을 사용하는 것이 촉매의 활성 및 내구성 면에서 바람직하다.

<33> 특히, 본 발명에 따른 알루미늄산화물 촉매는 PFC 분해제거에 높은 활성 및 내구성을 갖도록 하기 위해서는 알루미늄산화물에 담지되는 P 성분의 함량 조절이 중요하며, 만일 P 성분을 알루미늄/인(Al/P)의 몰비 10 미만으로 담지시키면 산점의 양이 많아 활성은 좋으나 알루미늄산화물을 열적으로 안정화시키는 능력이 떨어져 촉매에 플루오라이드(F)가 축적됨으로 인하여 반응활성을 떨어뜨리게 되어 촉매가 서서히 비활성화 되는 문제가 있고, 몰비 100을 초과하여 담지시키면 알루미늄산화물 표면에서 PFC 가수분해반응이 일어날 수 있는 산점의 양이 줄어들어 반응의 전환율이 떨어지는 문제가 있다.

따라서, 본 발명의 촉매가 높은 활성과 내구성을 지니기 위해서는 제조된 촉매에 함유된 알루미늄(Al)과 인(P)의 몰비, 즉, Al/P값이 약 10 ~ 100이 되게 하는 것이 필요하며, 더욱 바람직하게는 Al/P값이 약 25 ~ 100의 범위에 포함되게 하는 것이 좋다.

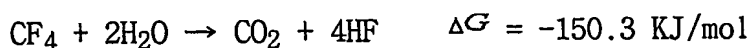
<34> 상기와 같은 본 발명에 따른 알루미늄산화물 촉매는 폐가스에 포함된 PFC의 분해제거에 효과적이며 장시간 사용하여도 높은 활성을 계속 유지하는 우수성을 나타내는데, 그 원인을 살펴보면 다음과 같다.

<35> 먼저 수증기, 산소 및 PFC를 포함하는 폐가스의 분해제거 과정에 포함될 수 있는 여러 가지 산화반응 및 가수분해 반응 가운데 CF_4 의 및 C_4F_8 의 분해에 포함되는 몇 가지 반응을 예시하면 다음과 같다.

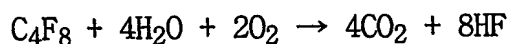
<36> 【반응식 1】



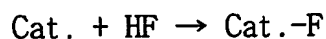
<37> 【반응식 2】



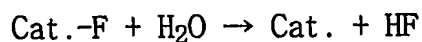
<38> 【반응식 3】



<39> 【반응식 4】



<40> 【반응식 5】



<41> (Cat. = PFC 분해촉매)

<42> 상기 반응식 1에서와 같이, PFC는 산소를 사용하여 산화할 경우는 매우 큰 양의 자유에너지(Gibbs free energy)를 가짐으로 인하여 분해가 어려우므로, 반응식 2와 같이 물의 자유에너지(Gibbs free energy)를 갖는 수증기에 의한 분해가 유리하다. 수증

기로 PFC 분해시 분해된 PFC는 HF와 CO_2 로 전환되게 되며, 수소/탄소 비가 4 이하인 PFC의 경우는 H_2O 만으로는 CO_2 로 완전히 분해되기 어려워, 반응식 3에서와 같이 산소를 요하게 된다. 그러나, 반응식 3의 C_4F_8 분해에 있어 분해가 산소에 의한 산화보다는 CF_4 분해의 경우와 같이 수증기에 의한 가수분해에 의하여 분해반응이 주로 진행된다.

<43> 그리고, 반응식 4는 PFC 분해반응에 의해 생성된 HF와 촉매가 반응하여 플로라이드 화합물을 생성함을 나타내며, 반응식 5는 생성된 플로라이드 화합물이 물과 반응하여 원래의 촉매상태로 되돌아 옴을 나타낸다.

<44> 특히, 본 발명에 따른 촉매는 알루미늄산화물 표면에 첨가된 미량의 P 성분이 열안정제로서의 역할 이외에도 가수분해시 반응[반응식 5]를 촉진하는 데에도 기여한다. 이것은, 알루미늄산화물에 대한 바탕시험(blank test)에서 알루미늄산화물이 알루미늄플루오라이드(AlF_3)로 변해 PFC의 전환율이 급격히 떨어지는 실험 결과로부터 뒷받침될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 촉매 표면에 존재하는 P 성분에 의해 생성된 $-\text{OH}$ 기와 촉매 표면에서 형성된 Cat.-F 가 서로 반응하여 HF가 발생하여 배출됨으로써 촉매에 F가 축적되지 않는다. 보다 엄밀하게는, 특정 이상의 온도에서는 P 성분에 의해 반응식 4 보다는 반응식 5가 우세하게 일어나기 때문에 F 성분이 촉매에 축적되지 않는다. F 성분이 촉매에 축적되지 않는 사실을 뒷받침하는 실험 결과의 예를 들자면, NF_3 의 가수분해반응에 있어 순수한 알루미늄 산화물 촉매는 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 의 분해 반응온도에서 반응식 5 보다 반응식 4 반응이 우세하게 일어나 F 성분 축적으로 인한 반응시간에 따른 전환율 감소가 일어나나, 본 발명에 따른 P로 수식된 알루미늄산화물 촉매에서는 반응식 5가 우세하게 일어나 촉매에 F 성분이 존재하지 않거나 또는 미량 존재하게 되어 반응활성을 유지하게 된다.

- <45> 이와같이, 본 발명에 따른 촉매는 알루미늄산화물 표면에 P 성분을 Al/P값이 약 10 ~ 100 몰비가 되게 제조하여 높은 촉매활성과 내구성을 가지므로, 이를 반도체 제조 산업에서 발생된 PFC를 포함하는 폐가스의 분해제거에 사용하면 400 ~ 800 °C의 온도에서 반응식 4의 반응보다 반응식 5의 반응이 우세하게 일어나게 하여 촉매 내에 F 성분의 축적으로 인한 활성저하 없이 높은 효율 및 선택도로 PFC를 분해제거할 수 있게 된다.
- <46> 상기와 같은 특징을 갖는 본 발명에 따른 촉매는 폐가스 중의 과불화화합물을 분해 제거하기 위해 제조된 입자 그대로 또는 구, 펠릿, 링과 같은 형태로 필요한 크기로 성형한 후 PFC 처리장치 내부에 층(bed)을 이루게 하여 사용할 수 있다. 이때, 과불화화합물이 포함된 폐가스는 400 ~ 800 °C의 온도에서 수증기 존재하에서 상기 촉매층을 통과시킴으로써 PFC를 분해제거할 수 있다. 상기 수증기는 수증기/PFC의 몰비가 1 ~ 100 범위로 포함되며, 수증기와 함께 산소를 0 ~ 50% 농도범위로 사용하여 촉매의 비활성화 없이 PFC를 분해할 수 있다.
- <47> 만일, 폐가스를 통과시키는 온도범위가 400 °C 미만이면 온도가 낮아 분해활성이 낮고, 800 °C를 초과하면 촉매의 변형 및 thermal NOx의 발생위험이 있다. 그리고, 수증기의 함유량이 상기 범위를 벗어나면 반응활성이 떨어진다.
- <48> 폐가스는 촉매가 충전된 충전탑을 통해 흐르면서 PFC가 분해되어 제거되는데 PFC를 이루는 불소(F)성분은 주로 HF같은 불화물로 전환되고, 탄소(C), 질소(N) 또는 황(S)성분은 각각 CO₂, NO₂, SO₃와 같은 산화물로 전환되어 제거된다.
- <49> 그리고, PFC 처리장치 내부에 형성되는 촉매층은 충전층(또는 고정층)이나 유동층 형태로 운용될 수 있다. 본 발명에 따라 PFC를 분해제거하는 데에 있어서 충전층

(packed bed)형의 촉매층에 대해서는 폐가스가 상부에서 하부로 흐르거나, 반대로, 하부에서 상부로 흐르게 하여도 별다른 차이가 없다. 한편, 유동층(fluidized bed)형의 촉매층에 대해서는 폐가스가 촉매층 하부에서 상부로 흐르게 하면서 촉매입자를 유동시키고 PFC 성분과 유동중인 촉매입자들의 접촉을 통하여 PFC를 분해제거한 뒤 상부를 통해 빠져나가게 할 수 있다.

<50> 한편, PFC를 사용하는 반도체 제조 산업에서 배출되는 PFC 폐가스에는 산소, 질소, 수분 등외에도 공정가스들이 함께 포함되어 있기 때문에 폐가스의 처리 공정이 여러 단계로 구성될 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 벗어나지만, PFC의 분해제거에 앞서 폐가스에 포함될 수 있는 공정가스인 SiH_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiF_4 등과 같은 실란가스 성분이나 HCl , HF , HBr , F_2 , Br_2 등과 같은 할로젠 가스성분들은 물을 이용하여 사전에 분리 또는 제거한다. 전처리 과정에서 제거되지 못하는 PFC를 함유하는 폐가스에는 기본적으로 산소 및 질소가 포함되어 있으며, 경우에 따라서는 수분도 포함될 수 있다.

<51> 따라서, 본 발명에 따라 제조된 촉매를 이용하여 약 400 ~ 800 °C의 온도 범위에서 수증기 및 산소 분위기 하에서 PFC의 분해제거를 위해서는 전처리된 폐가스를 상기 반응온도까지 예열해야 하는데, 이 과정에서 폐가스에 물 또는 수증기를 추가하여 폐가스 내부의 수증기 양을 조절할 수 있다.

<52> 특히, 상기 본 발명에 따른 촉매에 의하여 분해될 수 있는 PFC의 종류로는 불소(F)를 2개 이상 함유하는 탄소함유 PFC(carbon-containing perfluoro compound), 질소함유 PFC(nitrogen-containing perfluoro compound) 및 황함유 PFC(sulfur-containing perfluoro compound)로 대별된다. 탄소함유 PFC에는 CF

4, CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_4 , C_2F_6 , C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_4F_{10} 등과 같은 포화 및 불포화 지방족(aliphatic) 성분들뿐만 아니라 사이클형 지방족 및 방향족(aromatic) 과불소탄소가 포함된다. 질소함유 PFC에는 NF_3 가 대표적으로 포함되며, 황포함 PFC에는 SF_4 , SF_6 등이 포함된다.

<53> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매는 폐가스에 포함된 PFC를 대부분 분해시킬 수 있으며, 과불화화합물을 이루는 탄소를 100% CO_2 로 전환시킬 수 있으며, 내구성도 뛰어나 반도체 공정에서 발생된 폐가스 처리에 주로 사용할 수 있지만, 반도체 공정이 아니라도 PFC를 세정제, 에칭제, 용매, 반응원료 등의 목적으로 사용하거나 제조하는 공정이나 작업장에서도 유용하게 사용할 수 있다.

<54> 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<55> 실시예 1

<56> $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 2.7 g 을 증류수 35 g에 녹인 용액을 40 g의 알루미늄산화물(Al_2O_3) 분말에 넣어 함침한 다음, 오븐에서 100 °C, 10시간 건조한 후, 750 °C의 머플 가열로(muffle furnace)에서 10시간 소성하여 P 담지량이 2.5 몰%($\text{Al}/\text{P} = 39$)인 알루미늄산화물 촉매를 얻었다.

<57> 상기 촉매 5 g을 외경 3/4"인 인코넬(Inconel) 반응관에 채우고 1.01 ml/min CF_4 , 2.87 ml/min O_2 및 89.4 ml/min He 가스(물을 제외한 가스만의 상온에서의 공간속도는 약 $1,500 \text{ h}^{-1}$)와 0.04 ml/min의 증류수를 시린지펌프(syringe pump)로 공급하면서 농도

1.08%인 CF_4 를 도 1에 나타난 반응온도로 분해시킨 결과, 도 1에 나타난 바와 같은 CF_4 의 전환율을 각각의 온도에서 얻었다.

<58> 여기서 CF_4 의 전환율은 다음 수학적 식 1과 같이 계산되었으며, 다음 수학적 식 2로 계산된 CO_2 선택도는 실시된 모든 반응온도에서 100% 이었다.

<59>
$$CF_4 \text{ 전환율} = \left(1 - \frac{\text{반응기 출구 } CF_4 \text{ 농도}}{\text{반응기 입구 } CF_4 \text{ 농도}}\right) \times 100$$

【수학적 식 1】

<60>
$$CO_2 \text{ 선택도} = \frac{\text{생성된 } CO_2 \text{ 몰수}}{\text{전환된 } CF_4 \text{ 몰수}} \times 100$$

【수학적 식 2】

<61> 도 1에 나타난 바와 같이, 공간속도 $1,500 \text{ h}^{-1}$ 으로 흐르는 가스에 포함된 1.08%의 CF_4 는 690°C 이상의 온도에서 100% 분해되었으며, CF_4 에 함유된 탄소는 CO_2 로 100% 전환되었다.

<62> 실시예 2

<63> 실시예 1에서 제조된 촉매 5 g을 반응기에 넣고 CF_4 대신 1.01 ml/min 의 NF_3 , 2.87 ml/min O_2 , 89.4 ml/min He 및 0.04 ml/min 의 증류수를 상온에서 공급하면서 1.08% 농도의 NF_3 를 분해 시켰으며, 400°C 이상의 온도에서 100% 분해되었다(도 1).

<64> 에너지 분산 엑스선 분석기(EDAX)를 이용하여 500°C 이상의 반응에 사용된 촉매의 F 성분 축적여부를 측정한 결과, 반응식 5의 반응이 일어나 축적되지 않음을 확인하였다.

<65> 실시예 3

<66> 실시예 1에서 제조된 촉매 5 g 사용하여 실시예 2와 동일한 조건으로 농도 1.08%인 C_4F_8 를 분해 시켰으며, 690 °C 이상의 온도에서 100% 분해되었다(도 1).

<67> 실시예 4

<68> 실시예 1에서 제조된 촉매 5 g을 사용하여, 농도 1%의 CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 및 SF_6 를 각각 분해 시켰다. PFC를 제외한 다른 가스 및 증류수의 유량은 공간속도가 1,500 h^{-1} 이 되도록 실시예 1과 같은 조건으로 하였다. 도 2는 PFC들의 온도에 따른 전환율을 도시한 것이다. CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 및 SF_6 모두 본 촉매 위에서 750 °C 이하의 낮은 온도에서 100% 분해되었다.

<69> 실시예 5

<70> $(NH_3)_2HPO_4$ 수용액을 알루미늄 산화물(Al_2O_3)에 함침한 후, 100 °C 오븐에서 10시간 건조, 750 °C의 머플 가열로에서 10시간 소성하는 과정을 거쳐 P 담지량이 1 몰%(Al/P = 99), 1.5 몰%(Al/P = 65.7), 2 몰%(Al/P = 49), 2.5 몰%(Al/P = 39)인 촉매를 제조한 후, 각각 2 g씩 반응기에 넣어 1.01 ml/min CF_4 , 2.87 ml/min O_2 , 89.4 ml/min He 및 0.04 ml/min의 증류수로 이루어진 반응물에 대해 700 °C에서 분해활성을 조사하였다(도 3). 본 발명의 알루미늄산화물과 P로 이루어진 촉매는 P의 함량이 1.5 몰%일 때 최대의 활성을 나타내었다.

<71> 실시예 6

<72> 실시예 1에서 제조된 촉매 5 g을 사용하여 농도 0.55%의 CF_4 를 실시예 1과 동일한 조건에서 분해하였다(공간속도= $1,500 \text{ h}^{-1}$). CF_4 의 농도가 낮으면 100% 분해되는 온도가 낮아져, CF_4 의 농도 0.55%에서는 660°C 에서도 분해율 100%로 완전분해가 가능하였다(도 4). 도 4에서 농도 1.08%의 CF_4 분해율은 실시예 1의 경우를 나타낸 것이다.

<73> 실시예 7

<74> 실시예 1에서 제조된 촉매 5 g을 사용하여 농도 1.08%의 CF_4 를 수증기 양을 변화시키며 660°C 에서 분해하였다(공간속도 = $1,500 \text{ h}^{-1}$). 수증기/ CF_4 몰비 변화에 따른 CF_4 전환율 영향에 있어, CF_4 전환율이 수증기 양의 증가에 따라 증가하다 수증기/ CF_4 몰비 30 이상에서는 정상상태에 이른다(도 5).

<75> 실시예 8

<76> 실시예 1에서 제조된 촉매 5 g을 사용하여 1.01 ml/min 의 CF_4 와 0.04 ml/min 의 증류수로 이루어진 반응물에 대해 660°C 의 반응온도에서 O_2 의 영향을 살펴 보았다(공간속도= $1,500 \text{ h}^{-1}$). 반응물중에 포함되어 있는 O_2 농도를 0 ~ 10% 범위까지 변화시켜도 CF_4 의 전환율에는 거의 영향을 미치지 않았다(도 6).

<77> 실시예 9

<78> 알루미늄산화물의 전구체로서 AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 수용액을, P의 전구체로서 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 의 수용액을 사용하여 공침법(coprecipitation)으로 P 함량이

6몰%(Al/P = 15.7)인 촉매를 각각 제조하였다. 제조된 촉매 5 g으로 농도 1.08%의 CF_4 를, 공간속도 $1,500 \text{ h}^{-1}$, 반응온도 700°C 에서 분해시킨 결과, AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 로부터 제조된 촉매의 CF_4 전환율이 각각 63, 68, 75 및 84% 이었다.

<79> 실시예 10

<80> 알루미늄산화물의 원료로서 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 감마알루미나 및 의보에마이트 입자를, 그리고 P의 전구체로서 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 의 수용액을 사용하여 함침법으로 P 함량이 2.5 몰%(Al/P = 39)인 촉매를 각각 제조하였고, 5 g을 반응기에 넣은 후, 농도 1.08%의 CF_4 를 공간속도 $1,500 \text{ h}^{-1}$, 반응온도 700°C 에서 분해시킨 결과, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 감마알루미나 및 의보에마이트로부터 제조된 촉매의 CF_4 전환율이 각각 62, 44 및 90% 이었다.

<81> 실시예 11

<82> 도 7은 실시예 1에서 제조된 촉매의 CF_4 분해 활성을 700°C 에서 장시간 측정한 (long time test) 결과를 나타낸 것이다.

<83> 촉매는 5 g 사용되었으며, 반응물은 CF_4 1.01 ml/min , O_2 2.87 ml/min , He 89.4 ml/min 및 증류수 0.04 ml/min 의 유속으로 연속적으로 공급되었다. 연속적인 반응 테스트를 15일간 지속하여도 촉매의 반응활성에 변화가 없이 내구성을 지니며 CF_4 전환율이 계속 100%로 유지됨을 확인할 수 있다.

<84> 비교예 1

<85> 촉매의 활성비교를 위하여 미국특허 제6,162,957호의 실시예 1의 방법으로 제조한 알루미늄포스페이트 촉매의 CF_4 분해활성을 본 발명의 실시예 1의 반응조건에서 측정하였다. 분해활성 측정 결과, 3%의 전환율을 얻었으며, 전환율에 있어, 실시예 1의 전환율과 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<86> 상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 촉매는 산화가가 변하지 않는 성분으로 이루어졌기 때문에 수증기 존재 하의 400 ~ 800 °C의 온도 범위에서 열적 안정성이 아주 우수하여 촉매 활성이 우수하고 뛰어난 내구성을 가지므로 폐가스 속에 포함된 PFC 성분을 100% 분해제거할 수 있다.

<87> 또한, 본 발명에 따른 폐가스에 포함된 PFC를 분해제거하기 위한 촉매는 상업적으로 값싸게 활용할 수 있는 산화알루미늄 원료를 이용하여 새로운 금속성분의 첨가 없이 산화알루미늄 표면에 P 성분만 소량 담지시키면 되기 때문에 종래에 알려진 바와 같이 Al 성분과 금속성분을 동시에 지니는 복합산화물이나 금속포스페이트계 촉매를 제조하는 것보다 훨씬 간단하여 상업적으로도 쉽게 활용할 수 있으며, 중금속을 촉매성분으로 사용하지 않기 때문에 환경친화적인 장점도 있다.

【특허 청구범위】**【청구항 1】**

알루미늄산화물의 표면에 인(P) 성분을 알루미늄/인(Al/P)의 몰비 10 ~ 100로 담지시킨 것을 특징으로 하는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 알루미늄산화물 촉매.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄산화물이 감마알루미나(γ - Al_2O_3), 알루미늄 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide), 보에마이트(boehmite) 및 의보에마이트(pseudo-boehmite) 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 알루미늄산화물 촉매.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 인(P) 성분은 디암모늄하이드로포스페이트($(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$), 암모늄디하이드로포스페이트($\text{NH}_3\text{H}_2\text{PO}_4$), 또는 인산(H_3PO_4)인 것을 특징으로 하는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 알루미늄산화물 촉매.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 과불화화합물이 CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_4 , C_2F_6 , C_3F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_4F_{10} , NF_3 및 SF_6 중에서 선택된 1 종 이상의 것임을 특징으로 하는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거용 알루미늄산화물 촉매.

【청구항 5】

400 ~ 800 °C의 온도에서 과불화화합물을 함유한 폐가스를 수증기 존재하에서 상기 청구항 1에 따른 촉매에 통과시키는 것을 특징으로 하는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거 방법.

【청구항 6】

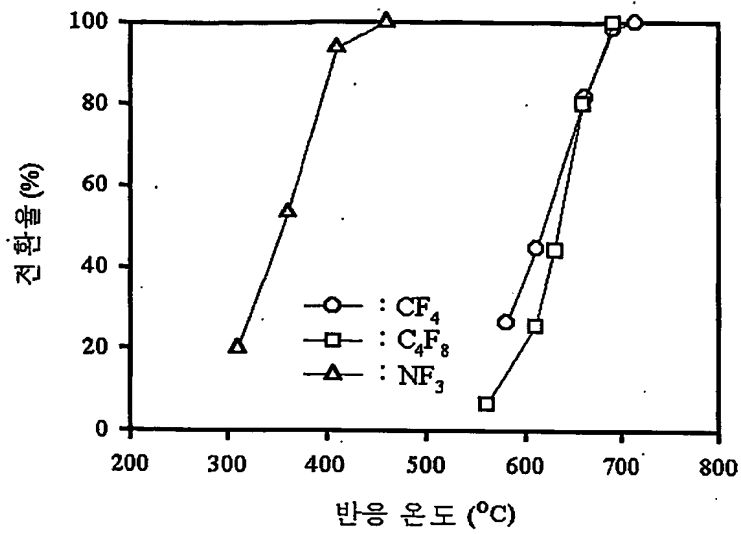
제 5 항에 있어서, 상기 수증기는 수증기/과불화화합물의 몰비가 1 ~ 100 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거 방법.

【청구항 7】

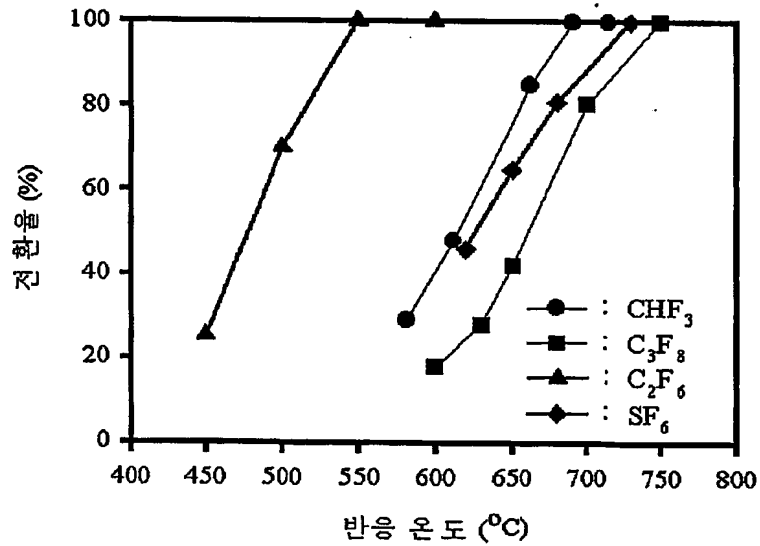
제 5 항에 있어서, 상기 수증기와 함께 산소를 0 ~ 50% 농도범위로 첨가하는 것을 특징으로 하는 폐가스 중의 과불화화합물 분해제거 방법.

【도면】

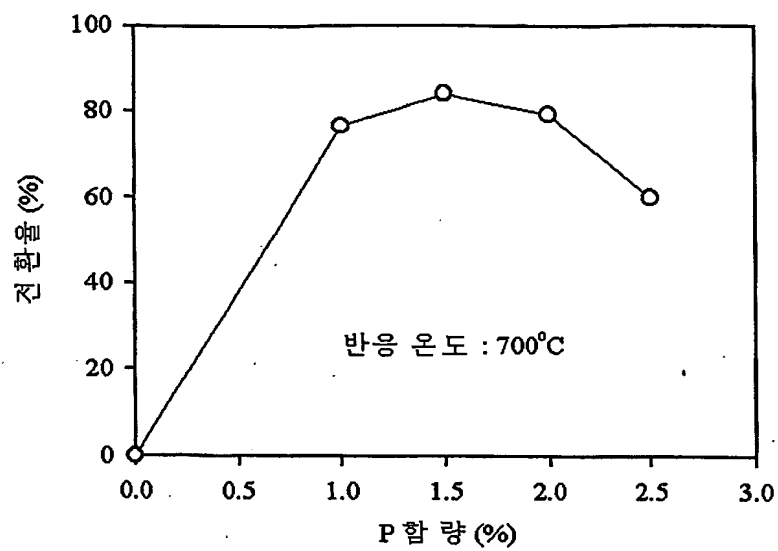
【도 1】



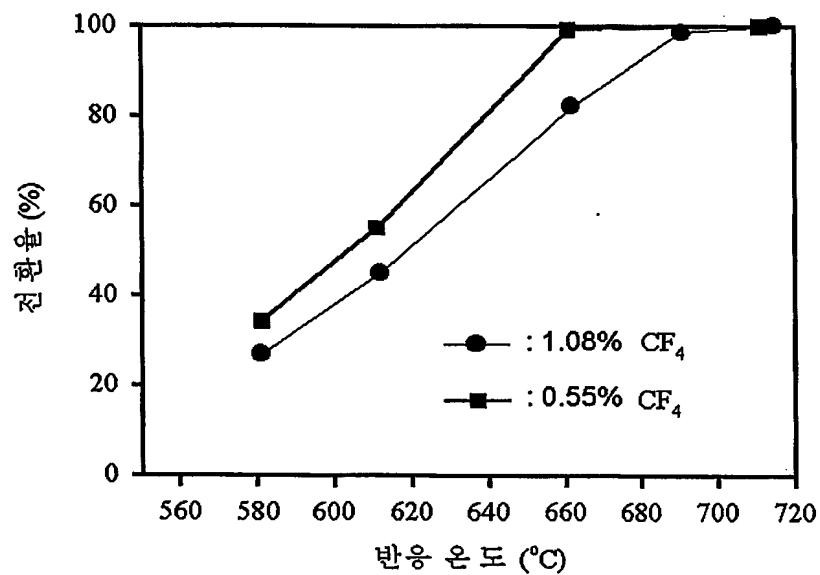
【도 2】



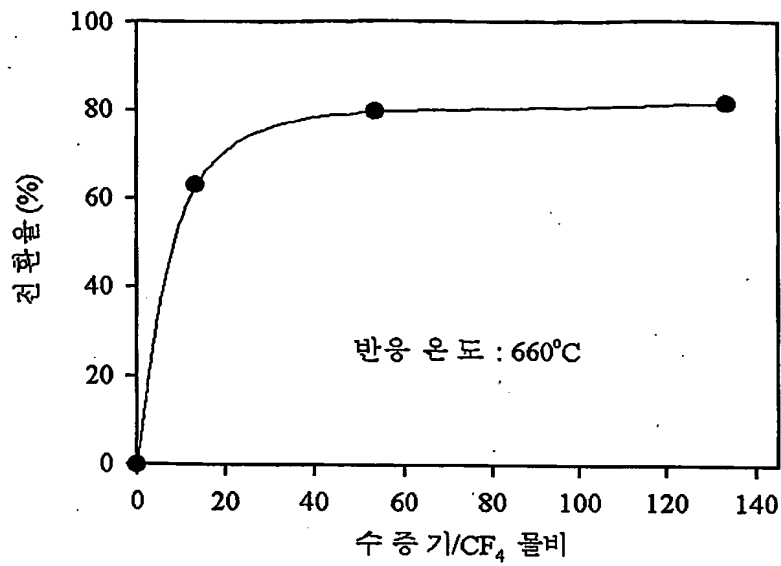
【도 3】



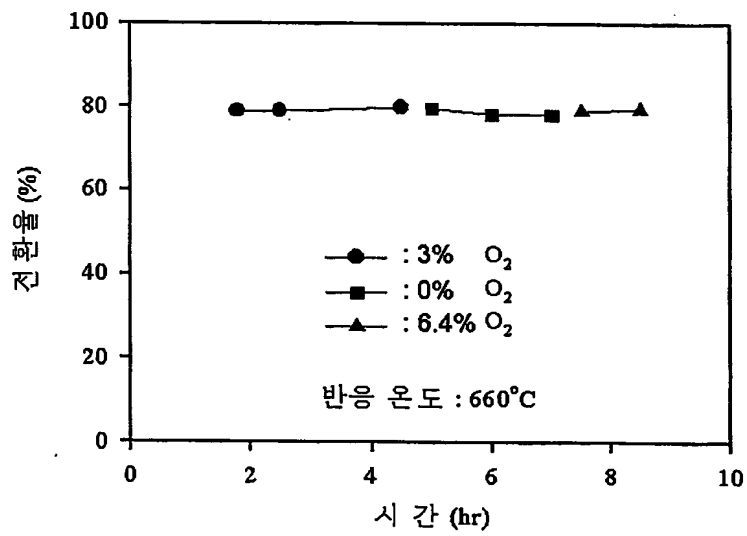
【도 4】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

